PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C09B 67/00, D06P 3/32, 1/39

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 98/00465**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Januar 1998 (08.01.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03136

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juni 1997 (17.06.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 26 318.2 1. Juli 1996 (01.07.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: WIESENFELDT, Matthias [DE/DE]; Kalmitring 6, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). DIX, Johannes, Peter [DE/DE]; Am Hängel 5, D-67273 Weisenheim (DE). STREICHER, Rolf [DE/DE]; Rudolf-Heilgers-Strasse 8, D-67549 Worms (DE). HERRMANN, Manfred [DE/DE]; Parkstrasse 23, D-67061 Ludwigshafen (DE). LAMM, Gunther [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 7, D-67454 Haßloch (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

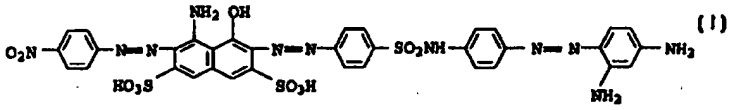
Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: DYE MIXTURES CONTAINING POLYAZO DYES AND CI SULPHUR BLACK 1 DYE

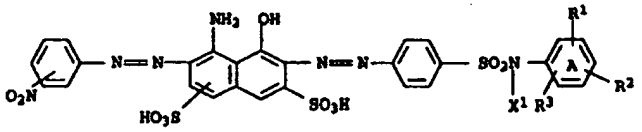
(54) Bezeichnung: FARBSTOFFMISCHUNGEN, ENTHALTEND POLYAZOFARBSTOFFE UND DEN FARBSTOFF C.I. SULPHUR BLACK 1

(57) Abstract

The invention concerns dye mixtures containing the dye of formula (I), CI sulphur black (1) dye (53 185), at least one disazo dye of formula (II) in which the A, X^1, R^1, R^2, and R^3 ring has the meaning indicated in the description and also containing at least one polyazo dye of formula (III) in which n and the Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, X^2, R^4, R^5, R^6 and R^7 groups always have the meaning more precisely indicate in the description. The invention also concerns the use of said dye mixtures to colour natural or synthetic substrates.



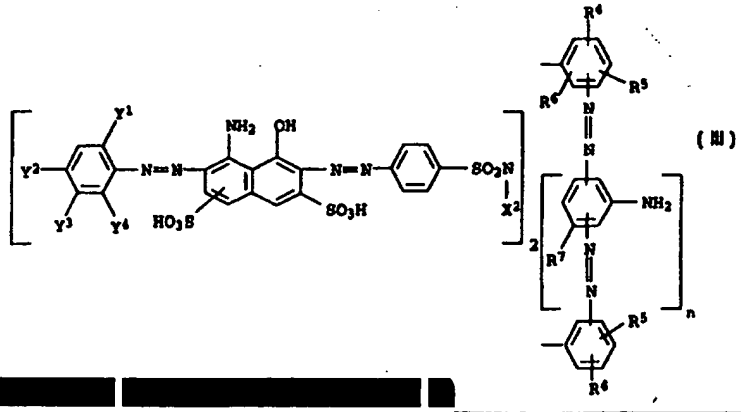
(I)



(II)

(57) Zusammenfassung

Farbstoffmischungen, enthaltend den Farbstoff der Formel (I), den Farbstoff C.I. Sulphur Black 1 (53 185), mindestens einen Disazofarbstoff der Formel (II), in der der Ring A, X^1, R^1, R^2 und R^3 jeweils die in der Beschreibung genannte Bedeutung besitzen, sowie mindestens einen Polyazofarbstoff der Formel (III), in der n und die Reste Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, X^2, R^4, R^5, R^6 und R^7 jeweils die in der Beschreibung näher genannte Bedeutung besitzen, sowie ihre Verwendung zum Färben von natürlichen oder synthetischen Substraten.



(III)

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 10589-035-999
SERIAL NUMBER: 10/822,259
REFERENCE: B21

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

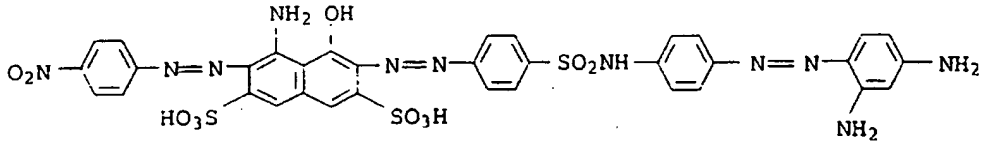
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

FARBSTOFFMISCHUNGEN, ENTHALTEND POLYAZOFARBSTOFFE UND DEN FARBSTOFF C.I. SULPHUR BLACK 1

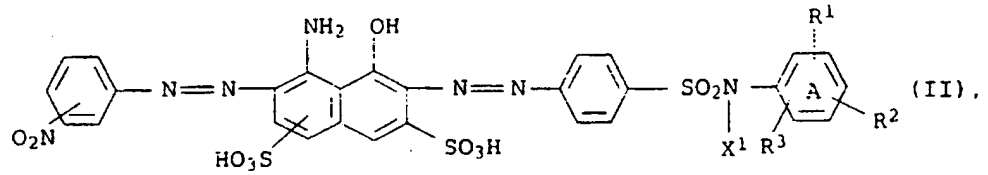
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Farbstoffmischungen, enthaltend den Farbstoff der Formel I



(I),

den Farbstoff C.I. Sulphur Black 1 (53 185), mindestens einen Disazofarbstoff der Formel II



(II),

in der
der Ring A benzoanelliert sein kann,

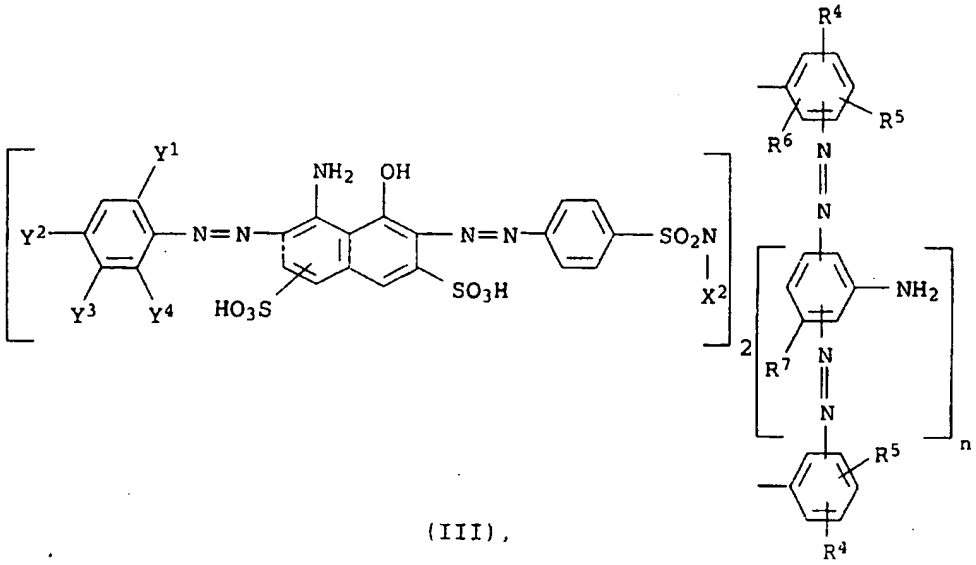
X^1 Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl,

R^1 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Halogen, Carboxyl, C_1-C_4-Alkoxycarbonyl oder Hydroxysulfonyl,

R^2 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Halogen, Carboxyl oder C_1-C_4-Alkoxycarbonyl oder R^1 und R^2 zusammen einen Rest der Formel L^1-NZ^1-CO, worin L^1 für Methylen oder Carbonyl und Z^1 für C_1-C_4-Alkyl, das durch C_1-C_4-Alkoxy substituiert sein kann, oder gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl stehen, und

R^3 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Hydroxy, C_1-C_4-Alkoxy, Phenoxy, C_1-C_4-Alkanoyloxy oder Benzoyloxy bedeuten.

sowie mindestens einen Polyazofarbstoff der Formel III

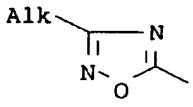


(III),

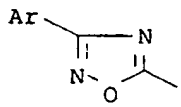
in der

n 0 oder 1,

Y^1 Wasserstoff, Hydroxysulfonyl, Pyrrolidinylsulfonyl, Piperidinylsulfonyl, Morpholinylsulfonyl oder einen Rest der Formel SO_2-Alk, SO_2-Ar, SO_2-N(Alk)$_2$, SO_2-N(Alk)Ar, SO_2-OAr, SO_2-C_2H_4-Q, SO_2-CH=CH_2, SO_2-CH_2CH=CH_2, CO-Ar,



oder



,

Y^2 Nitro, einen Rest der Formel SO_2-NHAr oder den Rest Y^1,

Y^3 Wasserstoff, Hydroxysulfonyl, Pyrrolidinylsulfonyl, Piperidinylsulfonyl, Morpholinylsulfonyl oder einen Rest der Formel SO_2-Alk, SO_2-N(Alk)$_2$, SO_2-NHAlk, SO_2-CH_2COOH, SO_2-C_2H_4-Q, SO_2-CH=CH_2, SO_2-CH_2CH=CH_2, CO-Ar oder CO-NHAlk oder Y^3 und Y^2 zusammen einen Rest der Formel L^2-NZ^2-CO oder L^2-O-CO,

Y^4 Wasserstoff oder Y^4 und Y^3 zusammen einen Rest der Formel L^2-NZ^2-CO,

X^2 Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl,

R^4 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Halogen, Carboxyl, C_1-C_4-Alkoxycarbonyl oder Hydroxysulfonyl,

R^5 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Halogen, Carboxyl oder C_1-C_4-Alkoxycarbonyl oder R^2 und R^1 zusammen einen Rest der Formel L^2-NZ^2-CO,

R^6 Wasserstoff, Hydroxy, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkanoyloxy oder Benzoyloxy und

R^7 Wasserstoff, Amino oder Hydroxy bedeuten, wobei

Alk für C_1-C_8-Alkyl, das durch ein bis drei Sauerstoffatome in Etherfunktion oder durch ein Schwefelatom oder eine Sulfonylgruppe unterbrochen und durch Hydroxy, C_1-C_4-Alkanoyloxy, Benzoyloxy, Sulfato, Halogen, Cyano, Carboxyl oder Phenyl substituiert sein kann,

Ar für Phenyl, das durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen, Carboxyl, C_1-C_4-Alkanoylamino oder Hydroxysulfonyl substituiert sein kann,

L^2 für Methylen oder Carbonyl,

Z^2 für Wasserstoff, Naphthyl, C_5-C_8-Cycloalkyl oder einen Rest der Formel Alk oder Ar und

Q für Hydroxy oder eine unter alkalischen Reaktionsbedingungen abspaltbare Gruppe stehen,

sowie ihre Verwendung zum Färben von natürlichen oder synthetischen Substraten.

Der Farbstoff der Formel I weist beim Färben von Leder noch anwendungstechnische Mängel auf. Er zeigt insbesondere ein schlechtes Durchfärbevermögen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Farbstoffmischungen bereitzustellen, die den Farbstoff der Formel I enthalten und den obengenannten Nachteil nicht mehr aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten Farbstoffmischungen gefunden.

Alle in den obengenannten Formeln II und III auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Alkylreste auftreten, so weisen sie in der Regel ein oder zwei Substituenten auf.

Wenn in der obengenannten Formel III Alkylreste auftreten, die durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, so sind solche Alkylreste bevorzugt, die durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Phenylreste auftreten, so weisen sie in der Regel ein bis drei Substituenten auf.

Die Reste R^4, R^5, X^2, Y^1, Y^2, Y^3 und Y^4 sind in der obengenannten Formel III jeweils zweimal vorhanden. Sie sind voneinander unabhängig und können jeweils gleich oder verschieden sein.

Wenn die Formel III Y^2 und Y^3 oder Y^3 und Y^4 jeweils zusammen den Rest der Formel L^2-NZ^2-CO bedeuten, so kann dieser Rest jeweils über L^2 oder CO an die Ringpositionen von Y^2, Y^3 und Y^4 geknüpft sein.

Reste R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, X^1, X^2, Z^1 und Alk sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

Reste Z^1 sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxybutyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl oder 2,4-Dimethoxyphenyl.

Reste Alk sind z.B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl (Die obige Bezeichnung Isooctyl ist eine Trivialbezeichnung und stammt von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 285), 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Tri-

oxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2- oder 3-Methylthiopropyl, 2- oder 3-Ethylthiopropyl, 2- oder 4-Methylthiobutyl, 2- oder 4-Ethylthiobutyl, 2-Methylsulfonylethyl, 2-Ethylsulfonylethyl, 2- oder 3-Methylsulfonylpropyl, 2- oder 3-Ethylsulfonylpropyl, 2- oder 4-Methylsulfonylbutyl, 2- oder 4-Ethylsulfonylbutyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, 2- oder 3-Chlorpropyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 3-Benzyloxypropyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, Cyanomethyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyanopropyl, 2-Acetyloxyethyl, 2- oder 3-Acetyloxypropyl, 2-Isobutyryloxyethyl, 2- oder 3-Isobutyryloxypropyl, Carboxylmethyl, 2-Carboxylethyl, 2- oder 3-Carboxylpropyl, 2-Sulfatoethyl oder 2- oder 3-Sulfatopropyl.

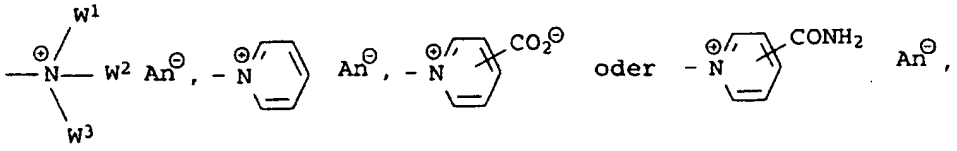
Reste R^1, R^2, R^4 und R^5 sind z.B. Fluor, Chlor, Brom, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl oder Butoxycarbonyl.

Reste Ar sind z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-Isopropylphenyl, 2-, 3- oder 4-Butylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Isobutoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Formylaminophenyl, 2-, 3- oder 4-Acetylaminophenyl, 2-, 3- oder 4-Propionylaminophenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenyl oder 2-, 3- oder 4-Hydroxysulfonylphenyl.

Reste Z^2 sind z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl.

Reste R^3 und R^6 sind z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Formyloxy, Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy oder Isobutyryloxy.

Der Rest Q steht für Hydroxy oder eine unter alkalischen Reaktionsbedingungen abspaltbare Gruppe. Solche Gruppen sind z.B. Chlor, Brom, C_1-C_4-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, OSO_3H, SSO_3H, $OP(O)(OH)_2$, C_1-C_4-Alkylsulfonyloxy, Phenylsulfonyloxy, C_1-C_4-Alkanoyloxy, C_1-C_4-Dialkylamino oder ein Rest der Formel



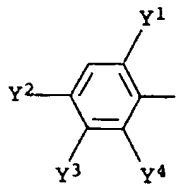
wobei W^1, W^2 und W^3 unabhängig voneinander jeweils die Bedeutung von C_1-C_4-Alkyl oder Benzyl und $An^{\ominus}$ jeweils die Bedeutung eines Äquivalents eines Anions besitzen. Als Anionen können dabei z.B. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Mono-, Di- oder Trichloracetat, Methylsulfonat, Phenylsulfonat oder 2- oder 4-Methylphenylsulfonat in Betracht kommen.

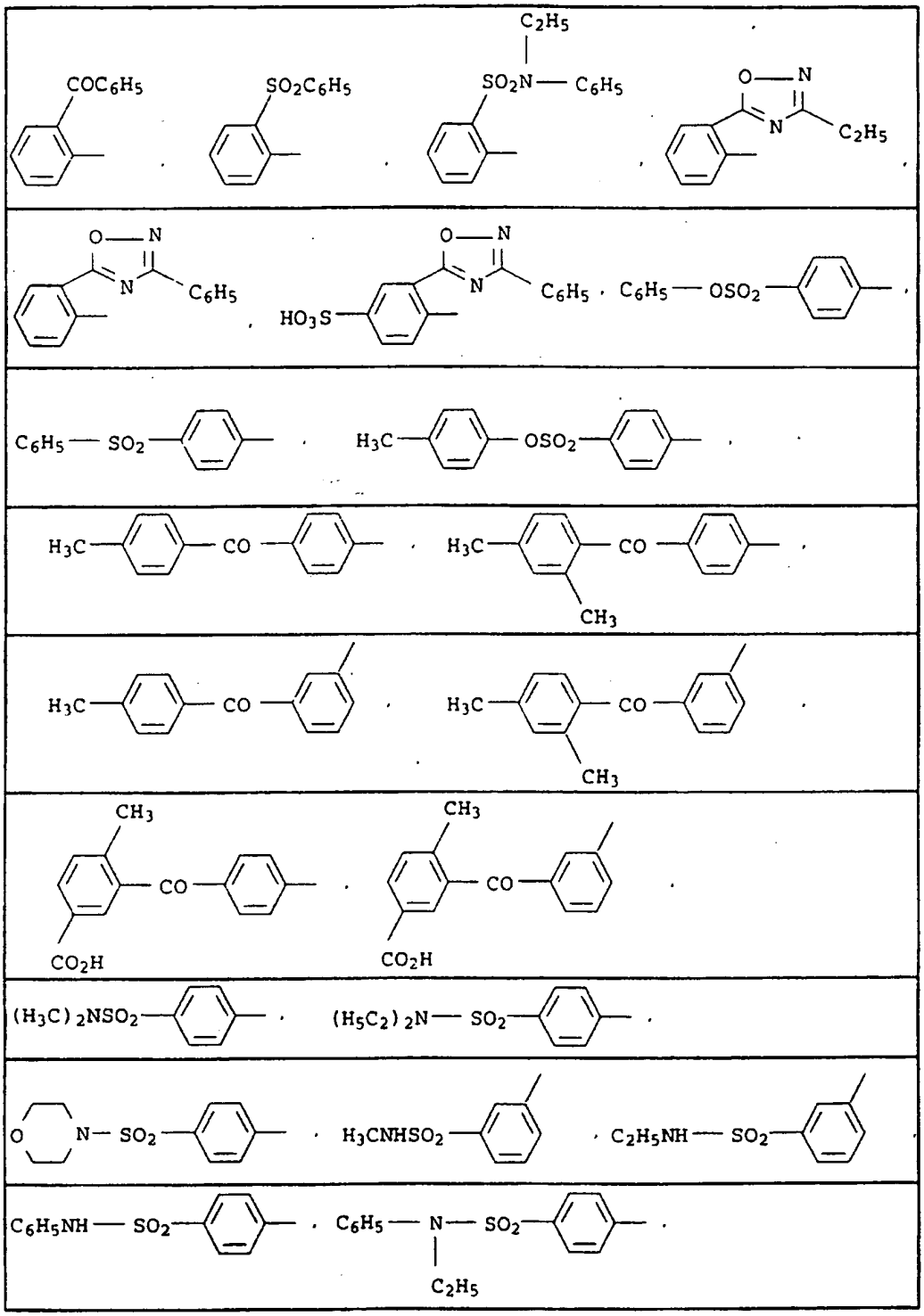
Reste Y^1 sind z.B. N-Phenyl-N-methylsulfamoyl, N-Phenyl-N-ethylsulfamoyl, N-Phenyl-N-propylsulfamoyl, N-Phenyl-N-butylsulfamoyl, 3-Methyl-, 3-Ethyl-, 3-Propyl-, 3-Butyl- oder 3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl, Phenoxysulfonyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenoxysulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenylsulfonyl oder 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethylphenylsulfonyl.

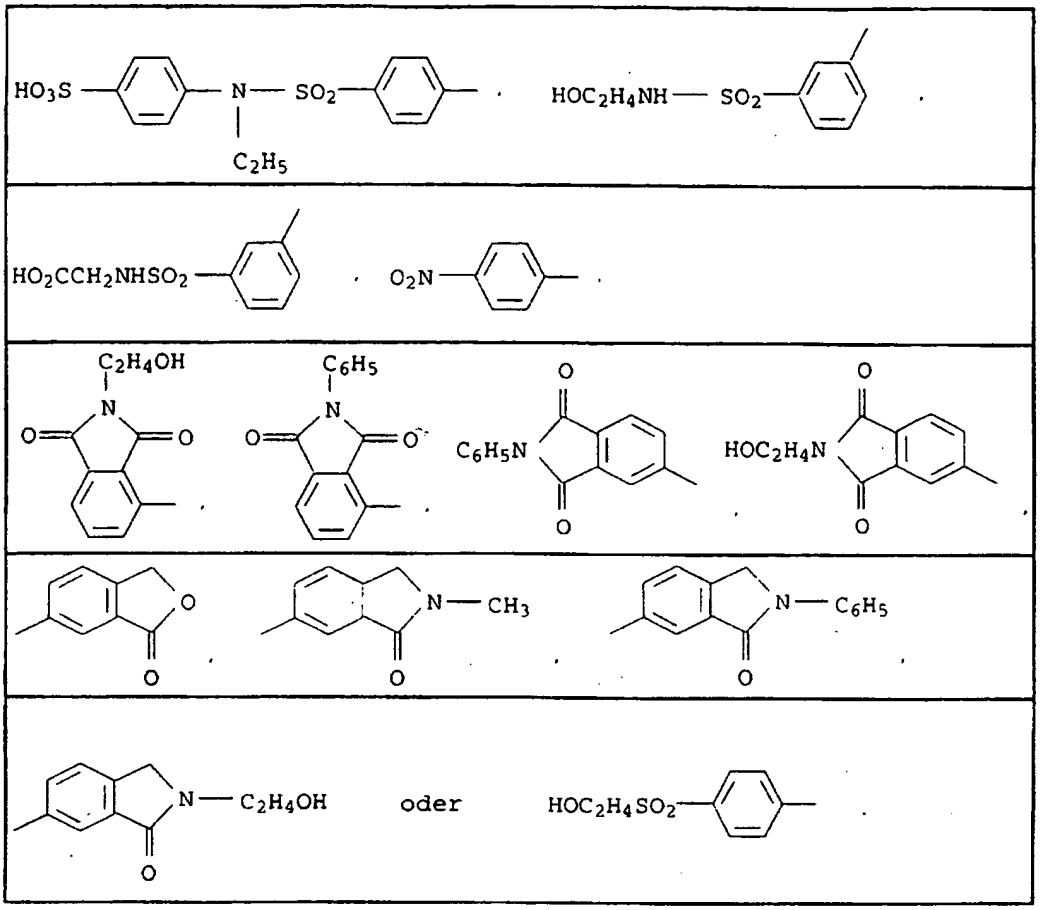
Reste Y^1 und Y^3 sind, z.B. Dimethylsulfamoyl, Diethylsulfamoyl, Dipropylsulfamoyl, Dibutylsulfamoyl, N-Methyl-N-ethylsulfamoyl, Bis(2-hydroxyethyl)-sulfamoyl, Bis(carboxylmethyl)-sulfamoyl, Bis(2-carboxyethyl)-sulfamoyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, 2-Hydroxyethylsulfonyl, 2-Chlorethylsulfonyl, 2-Sulfatoethylsulfonyl, Benzoyl-, 2-, 3- oder 4-Methylbenzoyl oder 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethylbenzoyl.

Reste Y^3 sind z.B. Methylsulfamoyl, Ethylsulfamoyl, Propylsulfamoyl, Isopropylsulfamoyl, Butylsulfamoyl, 2-Hydroxyethylsulfamoyl, Carboxymethylsulfamoyl, 2-Carboxyethylsulfamoyl, Methylcarbamoyl, Ethylcarbamoyl, Propylcarbamoyl, Isopropylcarbamoyl, Butylcarbamoyl, 2-Hydroxyethylcarbamoyl, Carboxymethylcarbamoyl oder 2-Carboxyethylcarbamoyl.

Reste Y^2 sind z.B. Phenylsulfamoyl oder 2-, 3- oder 4-Methylphenylsulfamoyl.

Reste  gehorchen z.B. den Formeln


COC6H5
SO2C6H5
C2H5
SO2N— C6H5
O— N
N
C2H5
HO3S
C6H5 — OSO2
C6H5 — SO2
H3C
OSO2
CO
CH3
CO2H
(H3C)2NSO2
(H5C2)2N— SO2
H3CNHSO2
C2H5NH — SO2
C6H5NH — SO2
C6H5 — N— SO2

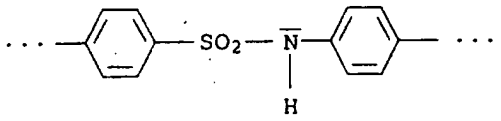


Da die Farbstoffe der Formeln I, II und III mehrere Hydroxysulfonylgruppen enthalten, sind auch deren Salze von der Erfindung mit umfaßt.

Als Salze kommen dabei Metall- oder Ammoniumsalze in Betracht. Metallsalze sind insbesondere die Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze. Unter Ammoniumsalzen im erfindungsgemäßen Sinne sind solche Salze zu verstehen, die entweder unsubstituierte oder substituierte Ammoniumkationen aufweisen. Substituierte Ammoniumkationen sind z.B. Monoalkyl-, Dialkyl-, Trialkyl-, Tetraalkyl- oder Benzyltrialkylammoniumkationen oder solche Kationen, die sich von stickstoffhaltigen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten Heterocyclen ableiten, wie Pyrrolidinium-, Piperidinium-, Morpholinium- oder Piperaziniumkationen oder deren N-monoalkyl- oder N,N-dialkylsubstituierte Produkte. Unter Alkyl ist dabei im allgemeinen geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20}-Alkyl zu verstehen, das durch ein oder zwei Hydroxylgruppen substi-

tuiert und/oder durch ein bis vier Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann.

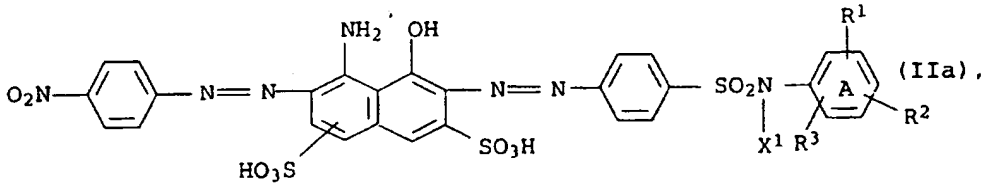
Diese Salze sind auch zu nennen, wenn in den Farbstoffen der Formeln I, II und III die Gruppierung



in Salzform vorliegt.

Vorzugsweise liegen die Salze in Form der Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze vor.

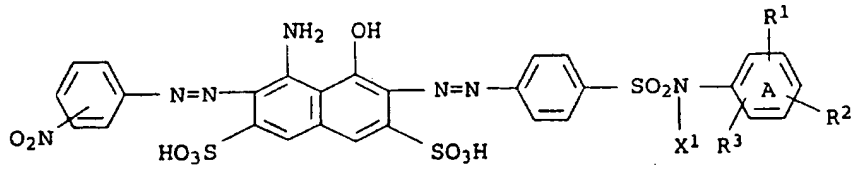
Bevorzugte Mischungspartner sind Disazofarbstoffe der Formel IIa



(IIa),

in der der Ring A, X^1, R^1, R^2 und R^3 jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Weiterhin bevorzugte Mischungspartner sind Disazofarbstoffe der Formel IIb



(IIb),

in der der Ring A, X^1, R^1, R^2 und R^3 jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Weiterhin bevorzugte Mischungspartner sind Disazofarbstoffe der Formel II, in der R^1 Wasserstoff, Methyl, Carboxyl, C_1- oder C_2-Alkoxycarbonyl oder Hydroxysulfonyl bedeutet.

Weiterhin bevorzugte Mischungspartner sind Disazofarbstoffe der Formel II, in der R^2 Wasserstoff, Methyl, Carboxyl oder C_1- oder C_2-Alkoxycarbonyl bedeutet.

Weiterhin bevorzugte Mischungspartner sind Disazofarbstoffe der Formel II, in der R^3 Wasserstoff oder Hydroxy bedeutet.

Weiterhin bevorzugte Mischungspartner sind Disazofarbstoffe der Formel II, in der der Ring A nicht benzoanelliert ist.

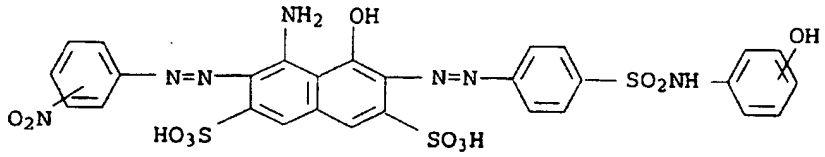
Weiterhin bevorzugte Mischungspartner sind Disazofarbstoffe der Formel II, in der mindestens einer der Reste R^1, R^2 und R^3 von Wasserstoff verschieden ist.

Weiterhin bevorzugte Mischungspartner sind Disazofarbstoffe der Formel II, in der X^1 Wasserstoff bedeutet.

Besonders bevorzugte Mischungspartner sind Disazofarbstoffe der Formel II, in der R^3 Hydroxy bedeutet.

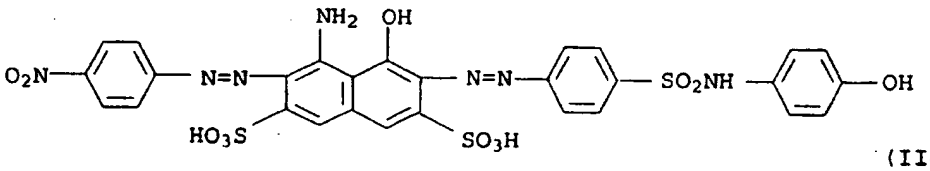
Ganz besonders bevorzugte Mischungspartner sind Disazofarbstoffe der Formel II, in der R^1 und R^2 jeweils Wasserstoff und R^3 Hydroxy bedeuten.

Von besonderem technischen Interesse als Mischungspartner sind Disazofarbstoffe, die der Formel IIc



(IIc)

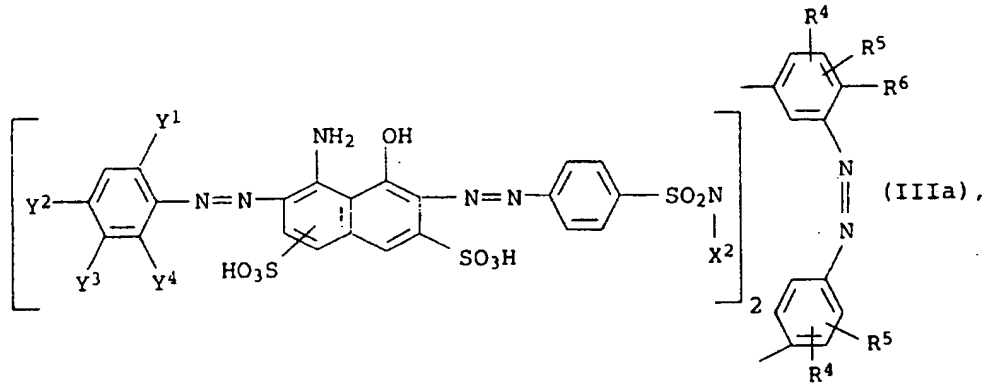
gehorchen, wobei der Farbstoff der Formel IId



(IId)

ganz besonders hervorzuheben ist.

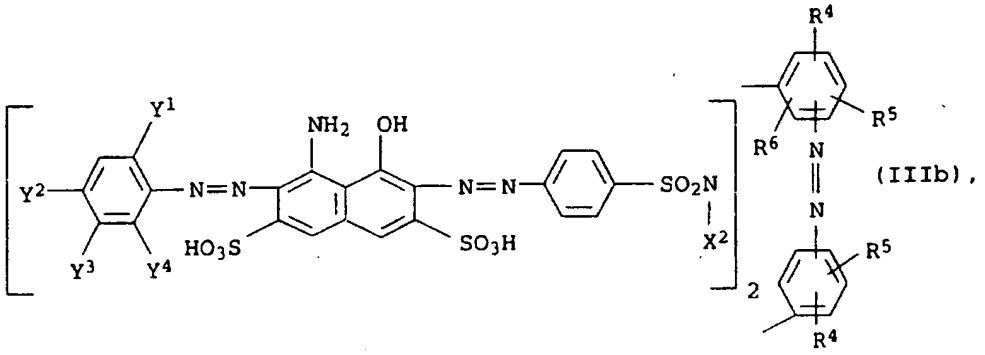
Bevorzugte Mischungspartner sind Polyazofarbstoffe der Formel IIIa



(IIIa),

in der Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, X^2, R^4, R^5 und R^6 jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Weiterhin bevorzugte Mischungspartner sind Polyazofarbstoffe der Formel IIIb



(IIIb),

in der Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, X^2, R^4, R^5 und R^6 jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Weiterhin bevorzugte Mischungspartner sind Polyazofarbstoffe der Formel III, in der R^4 und R^5 jeweils Wasserstoff bedeutet.

Weiterhin bevorzugte Mischungspartner sind Polyazofarbstoffe der Formel III, in der R^6 Hydroxy bedeutet.

Weiterhin bevorzugte Mischungspartner sind Polyazofarbstoffe der Formel III, in der Y^1 Wasserstoff, Hydroxysulfonyl oder einen Rest der Formel



oder

worin Ar jeweils die obengenannte Bedeutung besitzt, bedeutet.

Weiterhin bevorzugte Mischungspartner sind Polyazofarbstoffe der Formel III, in der Y^2 Wasserstoff, Hydroxysulfonyl, Nitro oder einen Rest der Formel SO_2-$N(Alk)_2$, SO_2-C_2H_4-Q oder SO_2-$CH=CH_2$, worin Alk und Q jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, bedeutet.

Weiterhin bevorzugte Mischungspartner sind Polyazofarbstoffe der Formel III, in der Y^3 Wasserstoff, Hydroxysulfonyl oder einen Rest der Formel SO_2-C_2H_4-Q oder SO_2-$CH=CH_2$ oder Y^3 und Y^2 zusammen einen Rest der Formel L^2-NZ^2-CO bedeuten, wobei L^2, Q und Z^2 jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

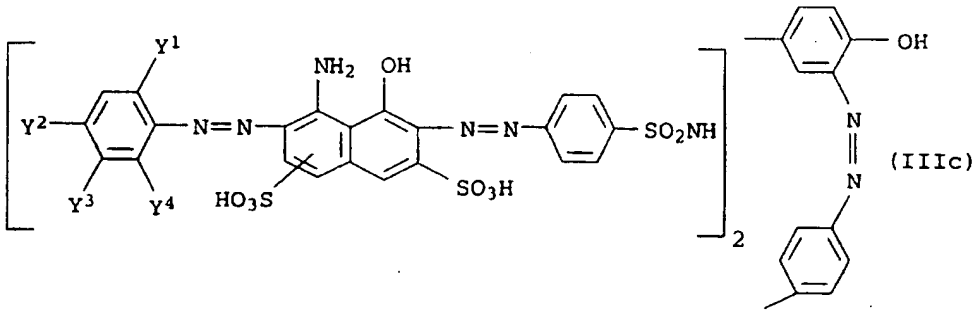
Weiterhin bevorzugte Mischungspartner sind Polyazofarbstoffe der Formel III, in der Z^2 C_1-C_4-Alkyl, das gegebenenfalls durch Hydroxy substituiert ist, oder Phenyl bedeutet.

Besonders bevorzugte Mischungspartner sind Polyazofarbstoffe der Formel III, in der X^2 Wasserstoff bedeutet.

Besonders bevorzugte Mischungspartner sind Polyazofarbstoffe der Formel III, in der R^6 Hydroxy bedeutet.

Ganz besonders bevorzugte Mischungspartner sind Polyazofarbstoffe der Formel III, in der R^4 und R^5 jeweils Wasserstoff und R^6 Hydroxy bedeuten.

Von besonderem technischen Interesse als Mischungspartner sind Polyazofarbstoffe, die der Formel IIIc



(IIIc)

gehorchen, worin Y^1, Y^2, Y^3 und Y^4 jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Von besonderem technischen Interesse als Mischungspartner sind Polyazofarbstoffe der Formel IIIa, in der Y^2 Nitro und Y^1, Y^3 und Y^4 jeweils Wasserstoff bedeuten.

Hervorzuheben sind Farbstoffmischungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Farbstoffmischung, 19 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 29 bis 60 Gew.-% und insbesondere 29 bis 50 Gew.-% Farbstoff der Formel I, 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 39 bis 70 Gew.-% und insbesondere 49 bis 70 Gew.-% C.I. Sulphur Black 1 (53 185), 0,1 bis 5 Gew.-% vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-% mindestens eines Farbstoffs der Formel II sowie 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-% mindestens eines Farbstoffs der Formel III, wobei die Summe der Einzelkomponenten jeweils 100 Gew.-% ergibt.

Farbstoffzubereitungen können neben den Farbstoffmischungen noch weitere Bestandteile aufweisen, z.B.

- Abschwächungs- oder Stellmittel zur Einstellung definierter Farbstärke, welche vorzugsweise vorgemahlen zugesetzt werden, wie Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, wasserfreies Natriumsulfat oder Dextrin, in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Farbstoffzubereitung,

- Netzmittel zur Verbesserung der Redispergierbarkeit von pulverförmigen Farbmitteln oder Farbmittelantrocknungen, wie Sulfobernsteinsäurealkylester, Dialkylsulfimide, Phosphorsäurealkylester oder Fettalkoholalkoxylate, in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Farbstoffzubereitung,

- Entstaubungsmittel zur Vermeidung der Staubbildung beim Umgang mit pulverförmigen Farbmittelzubereitungen, insbesondere Mischungen aus einer Ölkomponente und einem geeigneten Emulgatorsystem, in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Farbstoffzubereitung,

- einen oder mehrere Farbstoffe mit brauner, roter, rotbrauner, blauer, violetter oder grüner Nuance zur Einstellung eines rotstichigen, blaustichigen oder grünstichigen schwarzen Farbtons in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Farbstoffzubereitung,

wobei sie Summe der Einzelkomponenten jeweils 100 Gew.-% ergibt.

Als Farbstoff mit brauner, roter, rotbrauner, blauer, violetter oder grüner Nuance zur Einstellung eines rotstichigen, blaustichigen oder grünstichigen schwarzen Farbtons der Farbstoffmischung sind beispielsweise die handelsüblichen Farbstoffe C.I. Acid Brown 97, C.I. Acid Red 310, C.I. Acid Red 283, C.I. Acid Red 282, C.I. Acid Blue 254, C.I. Acid Blue 133, C.I. Acid Blue 161 (15 706), C.I. Acid Blue 192, C.I. Acid Blue 193 (15 707), C.I. Acid Blue 134, C.I. Acid Violet 90 (18 762), C.I. Acid Violet 80, C.I. Acid Green 26 oder C.I. Acid Green 68:1 geeignet, welche in Form der Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze angewandt werden können.

Hervorzuheben sind Farbstoffzubereitungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Farbstoffzubereitung, 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% Farbstoff der Formel I, 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% C.I. Sulphur Black 1 (53 185), 0,1 bis 5 Gew.-% vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-% mindestens eines Farbstoffs der Formel II, 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-% mindestens eines Farbstoffs der Formel III sowie 0 bis 74,8 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 74,6 Gew.-% weitere Bestandteile, wobei die Summe der Einzelkomponenten jeweils 100 Gew.-% ergibt.

Von besonderem Interesse sind Farbstoffmischungen, die die Farbstoffe der Formel I, II und III in einem solchen Verhältnis enthalten, daß im Absorptionsspektrum der Mischung (I, II und III), gemessen bei einem pH-Wert von ca. 4 in Wasser, das Verhältnis der Absorptionsmaxima 464 bis 465 nm:605 bis 606 nm, 1,3 bis 1,4, vorzugsweise 1,36 bis 1,4 und insbesondere ca. 1,38 beträgt.

Die neuen Farbstoffmischungen können auf an sich bekannter Weise erhalten werden. Beispielsweise kann man die einzelnen Mischungspartner in den entsprechenden Gewichtsverhältnissen miteinander mischen. Es ist aber auch möglich, eine Mischung der Azofarbstoffe der Formel I, II und III durch Mischkupplung herzustellen und danach mit dem Farbstoff C.I. Sulphur Black 1 (53 185) abzumischen.

Der Farbstoff der Formel I ist z.B. in der US-A-4 479 906 beschrieben.

Der Farbstoff C.I. Sulphur Black 1 (53 185) ist handelsüblich.

Die Farbstoffe der Formeln II und III sind z.B. aus den älteren Patentanmeldungen DE-A-1 953 01 76 und DE-A-1 954 87 85 bekannt.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen eignen sich in vorteilhafter Weise zum Färben von natürlichen oder synthetischen Substraten, beispielsweise von Wolle, Leder, Polyamid oder Papier (auch mittels des Ink-Jet-Verfahrens). Insbesondere sind sie zum Färben von Leder geeignet.

Man erhält Färbungen in grünstichigen, blaustichigen bis rotstichigen schwarzen Farbtönen mit guten Migrations- und Naßechtheiten. Insbesondere hervorzuheben ist das ausgezeichnete Durchfärbevermögen der neuen Farbstoffmischungen beim Färben von Leder.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Folgende Farbstoffe kamen zur Anwendung.

Farbstoff Nr. 1

Natriumsalz des Farbstoffs der Formel I

Farbstoff Nr. 2

Lithiumsalz des Farbstoffs der Formel I

Farbstoff Nr. 3

Kaliumsalz des Farbstoffs der Formel I

Farbstoff Nr. 4

Natriumsalz des Farbstoffs der Formel IId

Farbstoff Nr. 5

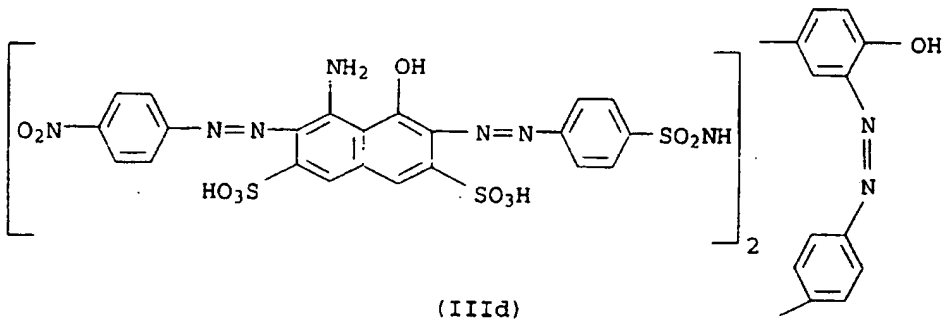
Lithiumsalz des Farbstoffs der Formel IId

Farbstoff Nr. 6

Kaliumsalz des Farbstoffs der Formel IId

Farbstoff Nr. 7

Natriumsalz des Farbstoffs der Formel IIId



(IIId)

Farbstoff Nr. 8

Lithiumsalz des Farbstoffs der Formel IIId

Farbstoff Nr. 9

Kaliumsalz des Farbstoffs der Formel IIId

Farbstoff Nr. 10

Natriumsalz des Farbstoffs C.I. Sulphur Black 1 (53 185)

Die Salze der Farbstoffe Nr. 1 bis 9 wurden durch Sprühtrocknung der jeweiligen wäßrigen Lösungen erhalten.

Das Salz des Farbstoffs Nr. 10 wurde durch Schranktrocknung der wäßrigen Lösung und anschließender Trockenmahlung erhalten.

Färbeverfahren für Rindoberleder
(Die genannten Teile sind Gewichtsteile)

100 Teile eines in üblicher Weise gegerbten Leders mit einer Falzstärke von 2,2 mm wurden in 50 Teilen Wasser bei einer Temperatur von 40°C mit 2 Teilen Natriumformiat 0,5 Teilen Natriumhydrogencarbonat und 1 Teil Natriumacetat durch 180-minütiges Walken und anschließend nach Zugabe von 100 Teilen Wasser bei einer Temperatur von 30°C über Nacht in einem Walkfaß neutralisiert. Das Leder wird dann durch 10-minütiges Walken in 200 Teilen Wasser gewaschen.

Anschließend wird die Nachgerbung in 30 Teilen Wasser bei einer Temperatur von 30°C mit 13 Teilen eines handelsüblichen synthetischen Gerbmittels durchgeführt. Nachdem das Leder 65 min in der Nachgerbflüssigkeit gewalkt worden ist, wird die Färbung dann so vorgenommen, daß man 2 Teile Farbstoffzubereitung (ungelöst) zugibt und das Leder 120 min bei einer Temperatur von 25°C walkt, anschließend 150 Teile Wasser zugibt und es nochmals 10 min walkt. Nach Zugabe von 1 Teil konz. Ameisensäure walkt man weitere 30 min und läßt dann die Flotte ab. Das Leder wird dann gewaschen, indem man bei einer Temperatur von 40°C mit 200 Teilen Wasser versetzt und 10 min walkt. Danach wird die Flotte erneut abgelassen. Die Fettung wird in 100 Teilen Wasser bei einer Temperatur von 55°C durch Zugabe von 5 Teilen eines handelsüblichen Fett-Lickers und 40-minütiges Walken durchgeführt. Nach dem Ansäuern mit 1 Teil Ameisensäure walkt man weitere 40 min. Danach wird das Leder kalt gespült, ausgereckt, getrocknet, in Sägespäne eingelegt, gestollt und Vakuumgetrocknet.

Beispiel 1

35 g Farbstoff Nr. 10,

35 g Farbstoff Nr. 1,

0,5 g Farbstoff Nr. 4,

0,3 g Farbstoff Nr. 7,

27,3 g vorgemahlenes wasserfreies Natriumsulfat und

2 g handelsübliches Entstaubungsmittel

wurden homogen vermischt.

Die Farbstoffmischung färbt Leder in blaustichig schwarzem Farbton.

Beispiel 2

35 g Farbstoff Nr. 10,

35 g Farbstoff Nr. 2,

0,5 g Farbstoff Nr. 5,

0,5 g Farbstoff Nr. 8,

27 g vorgemahlenes wasserfreies Natriumsulfat und

2 g handelsübliches Entstaubungsmittel

wurden homogen vermischt.

Die Farbstoffmischung färbt Leder in blaustichig schwarzem Farbton.

Beispiel 3

35 g Farbstoff Nr. 10,

35 g Farbstoff Nr. 3,

0,5 g Farbstoff Nr. 6,

0,5 g Farbstoff Nr. 9,

27 g vorgemahlenes wasserfreies Natriumsulfat und

2 g handelsübliches Entstaubungsmittel

wurden homogen vermischt.

Die Farbstoffmischung färbt Leder in blaustichig schwarzem Farbton.

Beispiel 4

35 g Farbstoff Nr. 10,

32 g Farbstoff Nr. 1,

0,5 g Farbstoff Nr. 4

0,5 g Farbstoff Nr. 7,

3 g C.I. Acid Red 310,

27 g vorgemahlenes wasserfreies Natriumsulfat und

2 g handelsübliches Entstaubungsmittel

wurden homogen vermischt.

Die Farbstoffmischung färbt Leder in rotstichig schwarzem Farbton.

In analoger Weise werden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffzubereitungen erhalten und auf Rindoberleder ausgefärbt.

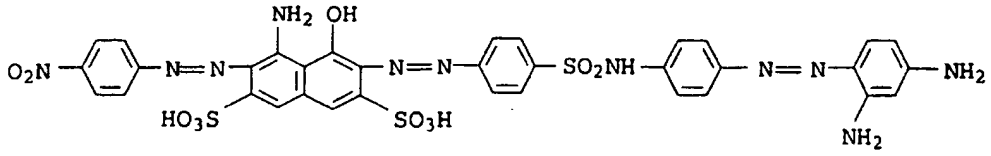
In der Tabelle sind jeweils die Bestandteile der Mischung sowie ihre Anteile (in Gew.-%) angegeben.

Bsp. Nr.	Farbstoff Nr. 10	Farbstoff der Formel I	Farbstoff der Formel IId	Farbstoff der Formel IIId	Stellmittel	Entstaubungsmittel	Nuancierfarbstoff	Farbton auf Leder
5	35	39 (Nr. 1)	0,5 (Nr. 4)	0,5 (Nr. 7)	23 (Natriumsulfat)	2	-	blaustichig schwarz
6	40	15 (Nr. 1)	0,5 (Nr. 4)	0,5 (Nr. 7)	42 (Natriumsulfat)	2	-	blaustichig schwarz
7	35	35 (Nr. 1)	0,5 (Nr. 4)	0,5 (Nr. 7)	27 (Natriumsulfat)	2	-	blaustichig schwarz
8	35	35 (Nr. 1)	0,5 (Nr. 4)	0,5 (Nr. 7)	27 (Dextrin)	2	-	blaustichig schwarz
9	35	32 (Nr. 1)	0,5 (Nr. 4)	0,5 (Nr. 7)	27 (Natriumsulfat)	2	3 (C.I. Acid Brown 97)	rotstichig schwarz
10	35	30 (Nr. 1)	0,5 (Nr. 4)	0,5 (Nr. 7)	27 (Natriumsulfat)	2	5 (C.I. Acid Red 282)	rotstichig schwarz
11	35	30 (Nr. 1)	0,5 (Nr. 4)	0,5 (Nr. 7)	27 (Natriumsulfat)	2	5 (C.I. Acid Red 283)	rotstichig schwarz
12	30	35 (Nr. 1)	0,5 (Nr. 4)	0,5 (Nr. 7)	27 (Natriumsulfat)	2	5 (C.I. Acid Blue 254)	blaustichig schwarz
13	35	32 (Nr. 1)	0,5 (Nr. 4)	0,5 (Nr. 7)	27 (Natriumsulfat)	2	3 (C.I. Acid Blue 133)	blaustichig schwarz
14	35	30 (Nr. 1)	0,5 (Nr. 4)	0,5 (Nr. 7)	27 (Natriumsulfat)	2	5 (C.I. Acid Blue 161 (15 706))	blaustichig schwarz
15	33	32 (Nr. 2)	0,5 (Nr. 5)	0,5 (Nr. 8)	27 (Natriumsulfat)	2	5 (C.I. Acid Blue 192)	blaustichig schwarz
16	35	32 (Nr. 2)	0,5 (Nr. 5)	0,5 (Nr. 8)	27 (Natriumsulfat)	2	3 (C.I. Acid Blue 192)	blaustichig schwarz

Bsp. Nr.	Farbstoff Nr. 10	Farbstoff der Formel I	Farbstoff der Formel IId	Farbstoff der Formel IIId	Stellmittel	Entstaubungsmittel	Nuancierfarbstoff	Farbton auf Leder
17	35	30 (Nr. 3)	0,5 (Nr. 6)	0,5 (Nr. 9)	27 (Natriumsulfat)	2	5 (C.I. Acid Blue 193 (15 707))	blaustichig schwarz
18	33	32 (Nr. 3)	0,5 (Nr. 6)	0,5 (Nr. 9)	27 (Natriumsulfat)	2	5 (C.I. Acid Blue 134)	blaustichig schwarz
19	35	32 (Nr. 1)	0,5 (Nr. 4)	0,5 (Nr. 7)	27 (Natriumsulfat)	2	3 (C.I. Acid Violet 90 (18 762))	rotstichig schwarz
20	35	32 (Nr. 1)	0,5 (Nr. 4)	0,5 (Nr. 7)	27 (Natriumsulfat)	2	3 (C.I. Acid Violet 80)	rotstichig schwarz
21	35	32 (Nr. 2)	0,5 (Nr. 5)	0,5 (Nr. 8)	27 (Natriumsulfat)	2	3 (C.I. Acid Green 26)	grünstichig schwarz
22	35	32 (Nr. 3)	0,5 (Nr. 6)	0,5 (Nr. 9)	27 (Natriumsulfat)	2	3 (C.I. Acid Green 68:1)	grünstichig schwarz

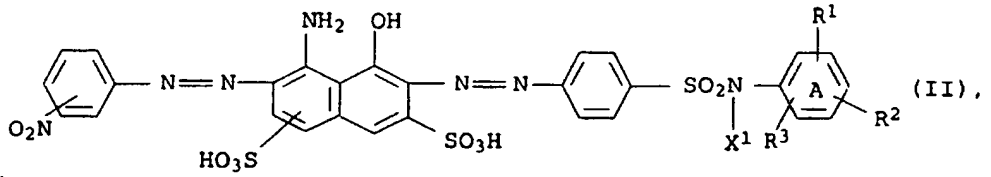
Patentansprüche

1. Farbstoffmischungen, enthaltend den Farbstoff der Formel I



(I),

den Farbstoff C.I. Sulphur Black 1 (53 185), mindestens einen Disazofarbstoff der Formel II



(II),

in der
der Ring A benzoanelliert sein kann,

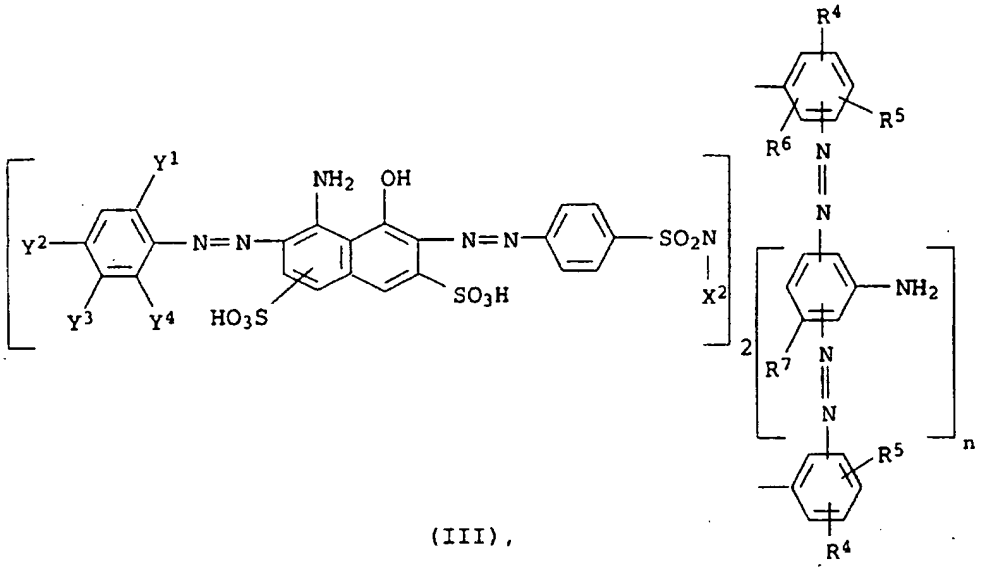
X^1 Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl,

R^1 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Halogen, Carboxyl, C_1-C_4-Alkoxycarbonyl oder Hydroxysulfonyl,

R^2 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Halogen, Carboxyl oder C_1-C_4-Alkoxycarbonyl oder R^1 und R^2 zusammen einen Rest der Formel L^1-NZ^1-CO, worin L^1 für Methylen oder Carbonyl und Z^1 für C_1-C_4-Alkyl, das durch C_1-C_4-Alkoxy substituiert sein kann, oder gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Phenyl stehen, und

R^3 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Hydroxy, C_1-C_4-Alkoxy, Phenoxy, C_1-C_4-Alkanoyloxy oder Benzoyloxy bedeuten,

sowie mindestens einen Polyazofarbstoff der Formel III

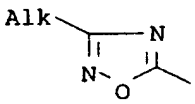
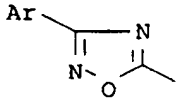


(III),

in der

n 0 oder 1,

Y^1 Wasserstoff, Hydroxysulfonyl, Pyrrolidinylsulfonyl, Piperidinylsulfonyl, Morpholinylsulfonyl oder einen Rest der Formel SO_2-Alk, SO_2-Ar, SO_2-N(Alk)$_2$, SO_2-N(Alk)Ar, SO_2-OAr, SO_2-C_2H_4-Q, SO_2-CH=CH_2, SO_2-CH_2CH=CH_2, CO-Ar,

 oder ,

Y^2 Nitro, einen Rest der Formel SO_2-NHAr oder den Rest Y^1,

Y^3 Wasserstoff, Hydroxysulfonyl, Pyrrolidinylsulfonyl, Piperidinylsulfonyl, Morpholinylsulfonyl oder einen Rest der Formel SO_2-Alk, SO_2-N(Alk)$_2$, SO_2-NHAlk, SO_2-CH_2COOH, SO_2-C_2H_4-Q, SO_2-CH=CH_2, SO_2-CH_2CH=CH_2, CO-Ar oder CO-NHAlk oder Y^3 und Y^2 zusammen einen Rest der Formel L^2-NZ^2-CO oder L^2-O-CO,

Y^4 Wasserstoff oder Y^4 und Y^3 zusammen einen Rest der Formel L^2-NZ^2-CO,

X^2 Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl,

R^4 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Halogen, Carboxyl, C_1-C_4-Alkoxycarbonyl oder Hydroxysulfonyl,

R^5 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Halogen, Carboxyl oder C_1-C_4-Alkoxycarbonyl oder R^2 und R^1 zusammen einen Rest der Formel L^2-NZ^2-CO,

R^6 Wasserstoff, Hydroxy, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkanoyloxy oder Benzoyloxy und

R^7 Wasserstoff, Amino oder Hydroxy bedeuten, wobei

Alk für C_1-C_8-Alkyl, das durch ein bis drei Sauerstoffatome in Etherfunktion oder durch ein Schwefelatom oder eine Sulfonylgruppe unterbrochen und durch Hydroxy, C_1-C_4-Alkanoyloxy, Benzoyloxy, Sulfato, Halogen, Cyano, Carboxyl oder Phenyl substituiert sein kann,

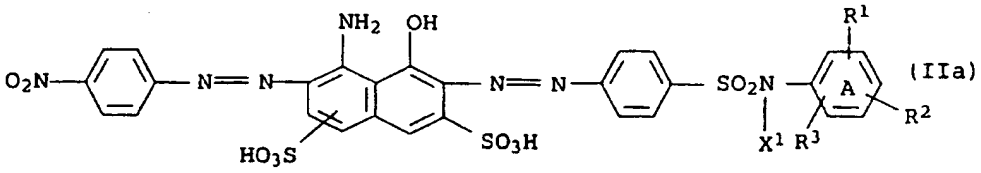
Ar für Phenyl, das durch C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen, Carboxyl, C_1-C_4-Alkanoylamino oder Hydroxysulfonyl substituiert sein kann,

L^2 für Methylen oder Carbonyl,

Z^2 für Wasserstoff, Naphthyl, C_5-C_8-Cycloalkyl oder einen Rest der Formel Alk oder Ar und

Q für Hydroxy oder eine unter alkalischen Reaktionsbedingungen abspaltbare Gruppe stehen.

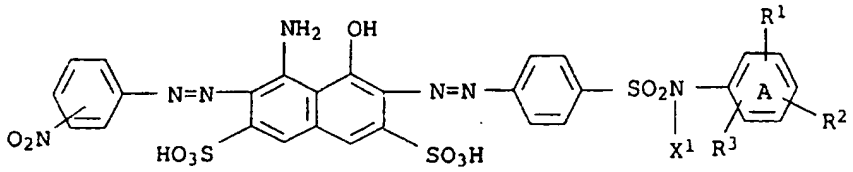
2. Farbstoffmischungen nach Anspruch 1, enthaltend Disazofarbstoffe die der Formel IIa



(IIa)

gehorchen, in der der Ring A, X^1, R^1, R^2 und R^3 jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

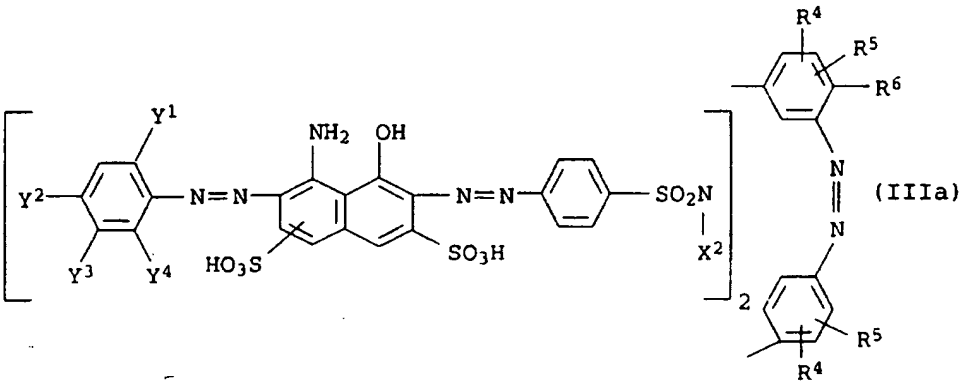
3. Farbstoffmischungen nach Anspruch 1, enthaltend Disazofarbstoffe, die der Formel IIb



(IIb)

gehorchen, in der der Ring A, X^1, R^1, R^2 und R^3 jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

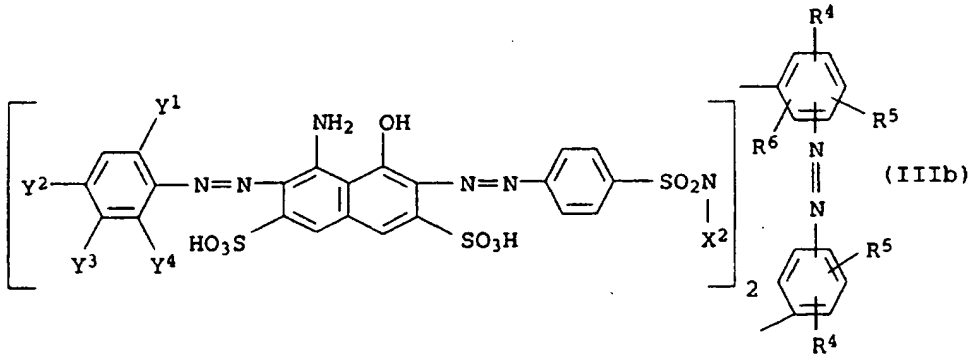
4. Farbstoffmischungen nach Anspruch 1, enthaltend Polyazofarbstoffe, die der Formel IIIa



(IIIa)

gehorchen, in der der Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, X^2, R^4, R^5 und R^6 jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

5. Farbstoffmischungen nach Anspruch 1, enthaltend Polyazofarbstoffe, die der Formel IIIb



(IIIb)

gehorchen, in der der Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, X^2, R^4, R^5 und R^6 jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

6. Farbstoffmischungen nach Anspruch 1, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Farbstoffmischung, 19 bis 60 Gew.-% Farbstoff I, 30 bis 80 Gew.-% C.I. Sulphur Black 1 (53 185), 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Farbstoffs der Formel II sowie 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Farbstoffs der Formel III.

7. Verwendung der Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1 zum Färben von natürlichen oder synthetischen Substraten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr ıal Application No
PCT/EP 97/03136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09B67/00 D06P3/32 D06P1/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09B D06P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 433 229 A (CIBA GEIGY AG) 19 June 1991 see page 1, line 10 - line 18; example 8 ---	1-7
Y	EP 0 042 922 A (IBM) 6 January 1982 see abstract see page 3, line 4 - line 17 ---	1-7
Y	FR 2 206 359 A (BASF AG) 7 June 1974 cited in the application see example 109 & US 4 479 906 A cited in the application ---	1-7
E	DE 195 48 785 A (BASF AG) 3 July 1997 cited in the application see abstract see page 8, line 64 - page 8, line 2 --- -/--	1-7

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 October 1997	11. 11. 97

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Dauksch, H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr ıal Application No
PCT/EP 97/03136

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y,P	DE 195 30 176 A (BASF AG) 20 February 1997 cited in the application see page 1, line 3 - page 2, line 58	1-7
A	US 4 816 034 A (BHATT GIRISH I ET AL) 28 March 1989 see column 1, line 42 - line 49 see column 2, line 1 - line 28	1-7
A	GB 2 170 229 A (SANDOZ LTD) 30 July 1986 see abstract	1-7

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr ial Application No
PCT/EP 97/03136

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0433229 A	19-06-91	DE 59004417 D	10-03-94
		ES 2049014 T	01-04-94
		JP 4241174 A	28-08-92
		US 5152801 A	06-10-92
EP 0042922 A	06-01-82	CA 1163434 A	13-03-84
		JP 57014660 A	25-01-82
FR 2206359 A	07-06-74	DE 2254835 A	22-05-74
		AU 471623 B	29-04-76
		AU 6219773 A	08-05-75
		BE 807102 A	09-05-74
		CH 584742 A	15-02-77
		CS 170477 B	27-08-76
		GB 1443541 A	21-07-76
		JP 857898 C	28-04-77
		JP 49134733 A	25-12-74
		JP 51030883 B	03-09-76
		US 4479906 A	30-10-84
DE 19548785 A	03-07-97	WO 9724405 A	10-07-97
DE 19530176 A	20-02-97	WO 9707168 A	27-02-97
US 4816034 A	28-03-89	NONE	
GB 2170229 A	30-07-86	CH 671052 A	31-07-89
		DE 3601721 A	31-07-86
		FR 2576615 A	01-08-86
		US 4717390 A	05-01-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/03136

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09B67/00 D06P3/32 D06P1/39

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09B D06P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 433 229 A (CIBA GEIGY AG) 19.Juni 1991 siehe Seite 1, Zeile 10 - Zeile 18; Beispiel 8 ---	1-7
Y	EP 0 042 922 A (IBM) 6.Januar 1982 siehe Zusammenfassung siehe Seite 3, Zeile 4 - Zeile 17 ---	1-7
Y	FR 2 206 359 A (BASF AG) 7.Juni 1974 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 109 & US 4 479 906 A in der Anmeldung erwähnt --- -/--	1-7

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30.Oktober 1997	11. 11. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Dauksch, H

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna les Aktenzeichen
PCT/EP 97/03136

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	DE 195 48 785 A (BASF AG) 3.Juli 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung siehe Seite 8, Zeile 64 - Seite 8, Zeile 2	1-7
Y,P	DE 195 30 176 A (BASF AG) 20.Februar 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 3 - Seite 2, Zeile 58	1-7
A	US 4 816 034 A (BHATT GIRISH I ET AL) 28.März 1989 siehe Spalte 1, Zeile 42 - Zeile 49 siehe Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 28	1-7
A	GB 2 170 229 A (SANDOZ LTD) 30.Juli 1986 siehe Zusammenfassung	1-7

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/03136

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0433229 A	19-06-91	DE 59004417 D	10-03-94
		ES 2049014 T	01-04-94
		JP 4241174 A	28-08-92
		US 5152801 A	06-10-92
EP 0042922 A	06-01-82	CA 1163434 A	13-03-84
		JP 57014660 A	25-01-82
FR 2206359 A	07-06-74	DE 2254835 A	22-05-74
		AU 471623 B	29-04-76
		AU 6219773 A	08-05-75
		BE 807102 A	09-05-74
		CH 584742 A	15-02-77
		CS 170477 B	27-08-76
		GB 1443541 A	21-07-76
		JP 857898 C	28-04-77
		JP 49134733 A	25-12-74
		JP 51030883 B	03-09-76
		US 4479906 A	30-10-84
DE 19548785 A	03-07-97	WO 9724405 A	10-07-97
DE 19530176 A	20-02-97	WO 9707168 A	27-02-97
US 4816034 A	28-03-89	KEINE	
GB 2170229 A	30-07-86	CH 671052 A	31-07-89
		DE 3601721 A	31-07-86
		FR 2576615 A	01-08-86
		US 4717390 A	05-01-88